

(CH₂CH₂CH₂OH), 55.9 (C-3-OCH₃), 34.5 (CH₂CH₂CH₂OH), 31.8 (CH₂CH₂CH₂OH).

Compound XI (2-hydroxyphenylpropanol): C₉H₁₂O₂, light yellow oil. ESI-MS m/z 175.2, [M+Na]⁺; m/z 151.3, [M-H]⁻. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.11 (2H, m, H-4, 6), 6.86 (2H, m, H-3, 5), 3.65 (2H, t, J = 5.8 Hz, CH₂CH₂CH₂OH), 2.78 (2H, t, J = 6.8 Hz, CH₂CH₂CH₂OH), 1.89 (2H, m, CH₂CH₂-CH₂OH). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 154.6 (C-2), 130.6 (C-6), 127.6 (C-4), 127.1 (C-1), 120.8 (C-5), 116.2 (C-3), 60.8 (CH₂CH₂-CH₂OH), 32.2 (CH₂CH₂CH₂OH), 25.2 (CH₂CH₂-CH₂OH).

Compound XII (3-hydroxy-4-methoxyphenyl-ethanol): C₉H₁₂O₃, light yellow oil. ESI-MS m/z 191.0, [M+Na]⁺. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.80 (1H, brs, H-2), 6.79 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.70 (1H, dd, J = 8.1, 2.1 Hz, H-6), 5.78 (1H, s, H-3-OH), 3.87 (3H, s, H-4-OCH₃), 3.82 (2H, t, J = 6.5 Hz, CH₂CH₂OH), 2.78 (2H, t, J = 6.5 Hz, CH₂CH₂OH). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 145.8 (C-3), 145.3 (C-4), 131.7 (C-1), 120.5 (C-6), 115.1 (C-2), 110.8 (C-5), 63.7 (CH₂CH₂OH), 56.0 (C-4-OCH₃), 38.6 (CH₂CH₂OH).

Acknowledgements: The authors thank Ms. Xiao Li-ping, Hongkong Kadoorie Farm & Botanic Garden, for identification of the plant materials. We are grateful to Shanghai Institute of Materia

Medica of Chinese Academy of Science for measuring the HR-ESI-Q-TOF-MS. Thanks are also given to Chen Bin and Luo Qun-hui for UV spectral data.

References:

- [1] Jiangsu New Medical College, *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1986.
- [2] Ye Q H, Zhao W M. New alloaromadendrane, cadinene and cyclocopacamphane type sesquiterpene derivatives and bibenzyls from *Dendrobium nobile* [J]. *Planta Med*, 2002, 68 (8): 723-729.
- [3] Lee Y H, Park J D, Baek N I, et al. *In vitro* and *in vivo* antitumoral phenanthrenes from the aerial parts of *Dendrobium nobile* [J]. *Planta Med*, 1995, 61 (2): 178-180.
- [4] Miyazawa M, Shimamura H, Nakamura S, et al. Antimutagenic activity of gigantol from *Dendrobium nobile* [J]. *J. Agric. Food Chem*, 1997, 45 (8): 2849-2853.
- [5] Ye Q H, Qin G W, Zhao W M. Immunomodulatory sesquiterpene glycosides from *Dendrobium nobile* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 61 (8): 885-890.
- [6] Yasuhiro T, Yasushi Y, Tohru K, et al. Constituents of *Ephemerantha fimbriata*. Isolation and structure elucidation of two new phenanthrenes, fimbriol-A and fimbriol-B, and a new dihydrophenanthrene, ephemeranthol-C [J]. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41 (8): 1346-1349.
- [7] Lin T H, Chang S J, Chen C C. Constituents from the stems of *Dendrobium moniliforme* [J]. *The Chinese Pharmaceutical Journal*, 2000, 52 (5): 251-259.
- [8] Feng W S, Zheng X K, Liu Y B, et al. Isolation and structural identification of C-glycosylflavones from *Coralodiscus flabellata* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2004, 39 (2): 110-115.
- [9] Wang S J, Pei Y H. Studies on the chemical constituents of the leaves of *Betula platyphylla* Suk. [J]. *J Shenyang Pharma Univ* (沈阳药科大学学报), 2000, 17 (4): 256-257.
- [10] Guo H L, Zhou J Y. Study on the chemical constituents of *Periploca calophylla* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2003, 38 (7): 497-499.
- [11] Zhang W D, Chen W S, Kong D Y, et al. Studies on the chemical constituents of *Erigeron breviscapus* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2000, 35 (8): 514-516.

茯苓化学成分研究

胡 斌, 杨益平*, 叶 阳

(中国科学院 上海生命科学研究院上海药物研究所 新药研究国家重点实验室, 上海 201203)

摘要:目的 研究茯苓 *Poria cocos* 的化学成分, 从中寻找有重要生物活性及药用前景的天然产物。方法 采用正相硅胶, 反相 RP-18, Sephadex LH-20 及 MCI 等柱色谱分离化合物, 运用波谱技术分析确定化学结构。结果 从茯苓的提取物中共分离并鉴定了 13 个化合物, 经波谱分析确定分别为: 麦角甾-7, 22-二烯-3 β -醇 (I)、胡萝卜苷 (II)、茯苓酸 (III)、3 β -乙酰基-16 α -羟基-羊毛甾-7, 9(11), 24(31)-三烯-21-酸 (IV)、3 β , 16 α -二羟基-羊毛甾-7, 9(11),

收稿日期: 2005-08-15

作者简介: 胡 斌 (1978-), 男, 安徽淮南人, 中国科学院上海药物研究所有机化学专业 2001 级硕士生。

* 通讯作者 杨益平 Tel: (021) 50806600 Fax: (021) 50807088 E-mail: ypyang@mail.shnc.ac.cn

24(31)-三烯-21-酸(V)、16 α -羟基-3-羰基-羊毛甾-7,9(11),24(31)-三烯-21-酸(VI)、3 β -羟基-羊毛甾-7,9(11),24-三烯-21-酸(VII)、3 β -对羟基苯甲酸去氢土莫里酸(VIII)、3 β ,16 α -二羟基-羊毛甾-7,9(11),24-三烯-21-酸(IX)、乙基- β -D-吡喃葡萄糖苷(X)、L-尿苷(XI)、柠檬酸三甲酯(XII)、(R)-苹果酸二甲酯(XIII)。结论 化合物 I 和 X~XIII 均为首次从该植物中分离得到。

关键词:茯苓;三萜;化学成分

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2006)05-0655-04

Chemical constituents from *Poria cocos*

HU Bin, YANG Yi-ping, YE Yang

(State Key Laboratory of New Drug Research, Shanghai Institute of Materia Medica, Shanghai Institute for Biological Sciences, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China)

Abstract; Objective To study the chemical constituents from *Poria cocos* aiming at searching for bioactive natural products. **Methods** All compounds were isolated by repeated SiO₂, LH-20, MCI, and RP-18 column chromatography. Their structures were determined by various spectral methods. **Results** Thirteen compounds were isolated from *P. cocos* and their structures were identified by means of spectroscopic analysis as: ergosta-7, 22-diene-3 β -ol (I); daucosterol (II); pachymic acid (III); 3 β -acetyloxy-16 α -hydroxy-21-ol-21-oic acid (IV); 3 β , 16 α -dihydroxy-21-ol-21-oic acid (V); 16 α -hydroxy-3-oxo-21-ol-21-oic acid (VI); 3 β -hydroxy-21-ol-21-oic acid (VII); 3 β -p-hydroxybenzoyl-dehydrotumulosic acid (VIII); 3 β , 16 α -dihydroxy-21-ol-21-oic acid (IX); ethyl- β -D-glucopyranoside (X); L-uridine (XI); trimethyl citrate (XII); and (R)-dimethyl malate (XIII). **Conclusion** Compounds II and X~XIII are found for the first time in *P. cocos*.

Key words: *Poria cocos* (Schw.) Wolf.; triterpene; chemical constituents

茯苓 *Poria cocos* (Schw.) Wolf. 又称茯菟、茯灵、松薯等,为多孔菌科(Polyporaceae)真菌茯苓的干燥菌核,我国资源丰富,全国各地均有栽培,主产于云南、安徽、湖北等省。茯苓是一味使用历史悠久的传统中药,其性平,味甘、淡,具有利水渗湿、健脾和胃、宁心安神的作用,中医主要用其治疗小便不利,水肿,脾胃气虚,食少便溏,体倦乏力以及心神不宁,惊悸,失眠等症。现代药理研究表明茯苓具有肿瘤抑制、免疫增强、抗炎等多方面的药理作用^[1];其主要化学成分为多糖和三萜^[2]。为了进一步揭示茯苓药理活性的化学物质基础,开发其活性成分,对茯苓的化学成分进行了系统的研究,从茯苓中共分离到了 13 个化合物,通过理化常数的测定,各种光谱数据的分析,确定了它们的结构分别为:麦角甾-7,22-二烯-3 β -醇(I)、胡萝卜苷(II)、茯苓酸(III)、3 β -乙酰基-16 α -羟基-羊毛甾-7,9(11),24(31)-三烯-21-酸(IV)、3 β ,16 α -二羟基-羊毛甾-7,9(11),24(31)-三烯-21-酸(V)、16 α -羟基-3-羰基-羊毛甾-7,9(11),24(31)-三烯-21-酸(VI)、3 β -羟基-羊毛甾-7,9(11),24-三烯-21-酸(VII)、3 β -对羟基苯甲酸去氢土莫里酸(VIII)、3 β ,16 α -二羟基-羊毛甾-7,9(11),24-三

烯-21-酸(IX)、乙基- β -D-吡喃葡萄糖苷(X)、L-尿苷(XI)、柠檬酸三甲酯(XII)、(R)-苹果酸二甲酯(XIII)。其中化合物 II 和 X~XIII 都是首次从该植物中分离得到。

1 仪器、试剂与材料

Bruker AM-400, DRX-400 型核磁共振仪, MAT-95, MAT-77 型质谱仪, LC-MS; LC 为 Agilent 1100, MS 为 Bruker esquire。硅胶为青岛海洋化工厂生产, TLC 板由山东烟台芝罘黄务硅胶开发试验室生产,凝胶为 Sephadex LH-20, MCI gel 为 Mitsubishi Kasei Corporation 生产,反相硅胶为 Lichroprep RP-18, 46-63 μ m (Merck 生产)。茯苓产自浙江。

2 提取和分离

浙江产茯苓块 15 kg, 粉碎,依次用乙醚和工业乙醇冷浸提取 3 次。乙醚提取液浓缩至小体积,析出结晶,甲醇重结晶后得化合物 III (150 mg),母液部分 (10.50 g) 用硅胶反复柱色谱分离,得化合物 I (8 mg)。

工业乙醇提取液经浓缩去除醇后依次用醋酸乙酯和正丁醇进行分配,得到醋酸乙酯和正丁醇部位。

醋酸乙酯部位(16.6 g)经硅胶(200~300目)柱色谱分离,以氯仿-甲醇梯度洗脱。得到的各组分经反复硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯,氯仿-甲醇,氯仿-丙酮),Sephadex LH-20(氯仿-甲醇,甲醇,甲醇-水),RP-18 Lober柱(甲醇-水)以及MCI gel柱色谱(甲醇-水)得化合物Ⅱ(4 mg)、Ⅳ(12 mg)、Ⅴ(4 mg)、Ⅵ(8 mg)、Ⅶ(11 mg)、Ⅷ(32 mg)、Ⅸ(3 mg)、Ⅺ(15 mg)、Ⅻ(13 mg)。

正丁醇部位(10.4 g)经凝胶柱色谱,以甲醇洗脱。得到的各组分经Sephadex LH-20(氯仿-甲醇,甲醇,甲醇-水),RP-18 Lobor柱(甲醇-水)以及MCI gel柱色谱(甲醇-水)得化合物Ⅹ(24 mg)、Ⅺ(16 mg)。

3 结构鉴定

化合物Ⅰ:白色针晶,氢谱,碳谱和质谱数据与文献对照^[3],确定化合物Ⅰ为麦角甾-7,22-二烯-3 β -醇。

化合物Ⅱ:白色粉末,氢谱,碳谱和质谱数据与文献对照^[4],确定化合物Ⅱ为胡萝卜苷。

化合物Ⅲ:白色针晶,氢谱,碳谱和质谱数据与文献对照^[5],确定化合物Ⅲ为茯苓酸。

化合物Ⅳ:白色针晶,氢谱,碳谱和质谱数据与文献对照^[5],确定化合物Ⅳ为3 β -乙酰基-16 α -羟基-羊毛甾-7,9(11),24(31)-三烯-21-酸。

化合物Ⅴ:无色形粉末,氢谱,碳谱和质谱数据与文献对照^[6],确定化合物Ⅴ为3 β ,16 α -二羟基-羊毛甾-7,9(11),24(31)-三烯-21-酸。

化合物Ⅵ:白色针晶,氢谱,碳谱和质谱数据与文献对照^[7],确定化合物Ⅵ为16 α -羟基-3-羰基-羊毛甾-7,9(11),24(31)-三烯-21-酸。

化合物Ⅶ:白色针晶,氢谱,碳谱和质谱数据与文献对照^[8],确定化合物Ⅶ为3 β -羟基-羊毛甾-7,9(11),24-三烯-21-酸。

化合物Ⅷ:白色粉末,ESI-MS m/z : 603 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (C_5D_5N) δ : 0.98 (3H, s, CH_3 -28), 0.99 (3H, d, $J=3.0$ Hz, CH_3 -26), 1.00 (3H, d, $J=3.0$ Hz, CH_3 -27), 1.01 (3H, s, CH_3 -29), 1.07 (3H, s, CH_3 -19), 1.08 (3H, s, CH_3 -18), 1.47 (3H, s, CH_3 -30), 1.74 (1H, brd, $J=13.0$ Hz, H-1), 1.92 (1H, m, H-2), 1.94 (1H, m, H-15), 1.96 (1H, m, H-5), 1.98 (1H, m, H-2), 2.13 (1H, m, H-6), 2.29 (1H, m, H-25), 2.40 (1H, m, H-23), 2.41 (1H, m, H-22), 2.44 (1H, m, H-12), 2.45 (1H, m, H-1), 2.46 (1H, m, H-15), 2.56 (1H, brd, $J=11.0$ Hz, H-23), 2.65 (1H, m, H-2), 2.66 (1H, m, H-22), 2.86 (1H, dd, $J=$

11.0, 5.8 Hz, H-17), 2.96 (1H, m, H-20), 4.54 (1H, m, H-16), 4.85 (2H, brs, CH_2 -31), 5.12 (1H, brs, H-3), 5.41 (1H, d, $J=5.9$ Hz, H-11), 5.65 (1H, brs, H-7), 7.15 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 8.24 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'); ^{13}C -NMR (C_5D_5N) δ : 31.3 (C-1), 23.6 (C-2), 78.2 (C-3), 37.7 (C-4), 45.3 (C-5), 23.2 (C-6), 120.8 (C-7), 142.9 (C-8), 146.0 (C-9), 37.2 (C-10), 116.6 (C-11), 36.1 (C-12), 49.5 (C-13), 45.1 (C-14), 44.4 (C-15), 76.3 (C-16), 57.6 (C-17), 17.6 (C-18), 23.0 (C-19), 48.5 (C-20), 178.6 (C-21), 31.5 (C-22), 33.2 (C-23), 156.0 (C-24), 34.1 (C-25), 22.0 (C-26), 21.9 (C-27), 28.2 (C-28), 22.5 (C-29), 26.6 (C-30), 107.0 (C-31), 122.2 (C-1'), 132.2 (C-2', 6'), 116.2 (C-3', 5'), 163.5 (C-4'), 166.1 (C-7'); 氢谱和碳谱数据与文献数据对照^[9],确定化合物Ⅷ为3 β -对羟基苯甲酸去氢土莫里酸。

化合物Ⅸ:白色粉末,氢谱和质谱数据与文献对照^[10],确定化合物Ⅸ为3 β ,16 α -二羟基-羊毛甾-7,9(11),24-三烯-21-酸。

化合物Ⅹ:无色油状物,氢谱,碳谱和质谱数据与文献对照^[11],确定化合物Ⅹ为乙基- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物Ⅺ:白色结晶,ESI-MS m/z : 267 $[M+Na]^+$, 243 $[M-H]^-$; 1H -NMR (CD_3OD) δ : 3.73 (1H, dd, $J=12.4, 3.1$ Hz, Ha-5'), 3.83 (1H, dd, $J=12.4, 2.6$ Hz, Hb-5'), 3.99~4.02 (1H, m, H-4'), 4.13~4.19 (2H, m, H-2', 3'), 5.69 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5), 5.90 (1H, d, $J=4.5$ Hz, H-1'), 7.97 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (CD_3OD) δ : 62.7 (C-5'), 71.8 (C-3'), 76.2 (C-2'), 86.8 (C-4'), 91.1 (C-1'), 103.1 (C-5), 143.2 (C-6), 152.9 (C-2), 166.7 (C-4); 氢谱和碳谱数据与文献对照^[12],确定化合物Ⅺ为L-尿苷。

化合物Ⅻ:白色粉末,氢谱,碳谱和质谱数据与文献对照^[13],确定化合物Ⅻ为柠檬酸三甲酯。

化合物Ⅼ:无色油状液体,碳谱和质谱数据与文献对照^[14],确定化合物Ⅼ为(R)-苹果酸二甲酯。

References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine. *Chinese Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Zhong Z J, Liu J. Study progresses in triterpenes of *Poria cocos* and its pharmacology [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 2001, 23(1): 58-62.

- [3] Keller A C, Maillard M P, Hostettmann K. Antimicrobial steroids from the fungus *Fomitopsis pinicola* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(4): 1041-1046.
- [4] Li C, Sun Y Z, Sun Y F, et al. Chemical composition of frut-tus *Liquidamba ristulotong* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2002, 37(4): 263-266.
- [5] Tai T, Akahori A, Shingu T. A lanostane triterpenoid from *Poria cocos* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(7): 2548-2549.
- [6] Cuéllar M J, Máñ ez S, Giner R M, et al. Two fungal lanos-tane derivatives as phospholipase A₂ inhibitors [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59: 997-979.
- [7] Bowers A, Halsall T G, Sayer G G. The chemistry of the triterpenes and related compounds. Part XXV. Some stereo-chemical problems concerning polyporenic acid C [J]. *J Chem Soc*, 1954: 3070-3084.
- [8] Tai T, Akahori A, Shingu T. Triterpenes of *Poria cocos* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(5): 1239-1244.
- [9] Yasukawa K, Tai T, Kaminaga T, et al. 3 β -p-Hydroxyben-zoyldehydro-tumulosic acid from *Poria cocos* and its anti-in-flammatory effect [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(8): 1357-1360.
- [10] Nukaya H, Yamashiro H, Fukazawa H, et al. Isolation of inhibitors of TPA-induced mouse ear edeme form *Holen*, *Po-ria cocos* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(4): 847-849.
- [11] Yu D Q, Yang J S. *Analytical Chemistry Manual* (分析化学手册第七分册) [M]. Fascicle 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [12] Moyroud E, Strazewski P. *L*-Ribonuclosides from *L*-xylose [J]. *Tetrahedron*, 1999, 55: 1277-1284.
- [13] Talapatra B, Bhaumik A, Talapatra S K. 2-Hydroxy-1, 2, 3-propanetricarboxylic acid 2-methyl ester, a new natural product from *Rhus parviflora*: a simple achiral molecule hav-ing both enantiotopic and diastereotopic hydrogens [J]. *Indi-an J Chem*, 1993, 32B: 1292-1294.
- [14] Alpegigani M, Hanessian S. Afacile access to (*R*)-malic acid [J]. *J Org Chem*, 1987, 52: 278-279.

毛鸡骨草的化学成分研究

温 晶, 史海明, 屠鹏飞*

(北京大学药学院 天然药物化学系, 北京 100083)

摘 要:目的 研究毛鸡骨草 *Abrus mollis* 全草的化学成分。方法 柱色谱及高效液相色谱法分离其成分, 光谱法鉴定其结构。结果 分得 11 个已知化合物, 经鉴定为 β -谷甾醇(I)、豆甾醇(II)、咖啡酸二十九醇酯(III)、胡萝卜苷(IV)、白桦酸(V)、香草酸(VI)、肌醇甲醚(VII)、蔗糖(VIII)、soyasaponin I (IX)、kaikasaponin III (X) 和 dehydrosoyasaponin I (XI)。结论 化合物 I、II、IV、VI ~ XI 均为首次从毛鸡骨草植物中得到。

关键词:毛鸡骨草; 豆科; 相思子属; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)05-0658-03

Chemical constituents of *Abrus mollis*

WEN Jing, SHI Hai-ming, TU Peng-fei

(Department of Natural Medicines, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100083, China)

Abstract: **Objective** To study the constituents of *Abrus mollis*. **Methods** The constituents were iso-lated by chromatographic methods, their structures were elucidated by spectroscopic evidences. **Results** Eleven compounds were purified and their structures were identified, they were identified as β -sitosterol (I), stigmasterol (II), nonacosanyl caffeate (III), daucosterol (IV), betulinic acid (V), vanillic acid (VI), inositol methyl ether (VII), sucrose (VIII), soyasaponin I (IX), kaikasaponin III (X), and dehydrosoyasaponin I (XI). **Conclusion** Compounds I, II, IV, VI, and VII ~ XI are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Abrus mollis* Hance; Leguminosae; *Abrus* Adans; chemical constituents

毛鸡骨草 *Abrus mollis* Hance, 又名毛相思子、牛日藤, 为豆科相思子属植物毛鸡骨草去除荚果后的干燥全草, 主要分布于两广、福建及海南等地区。

其味甘苦、性凉, 有清热利湿、舒肝止痛、活血散瘀之功效, 可用于治疗急慢性肝炎、肝硬化腹水、胃痛、风湿痹痛等症^[1]。本植物为鸡骨草胶囊的主要原料。

收稿日期: 2005-09-14

作者简介: 温 晶(1980-), 男, 北京大学药学院 2002 级硕士研究生。研究方向为天然药物活性成分及新药研究。

Tel: (010)82801404 E-mail: wenjing0129@163.com

* 通讯作者 屠鹏飞 Tel: (010)82802750 E-mail: pengfeitu@bjmu.edu.cn